

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 02 MAY 2003

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 17 140.8

Anmeldetag:

17. April 2002

Anmelder/Inhaber:

Wacker-Chemie GmbH, München/DE;
Dow Corning Corp., Midland, Mich./US.

Erstanmelder:

Prof. Dr. Norbert A u n e r , Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium

IPC:

C 01 B 33/033

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

acurk

BEST AVAILABLE COPY

Prof. Dr. Norbert Auner
Marie-Curie-Str. 11
60439 Frankfurt am Main.

5

Anwaltsakte: Dn-2727

Düsseldorf, den 17.04.2002

10

Zusammenfassung

15

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium durch Reduktion eines Halosilanes mit einem Metall in einem Lösungsmittel beschrieben. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel ein apolares Lösungsmittel eingesetzt wird. Mit diesem Verfahren wird unbelegtes amorphes Silicium schwarzer Farbe hergestellt, das sich durch eine besonders hohe Reaktivität auszeichnet.

20

BEST AVAILABLE COPY

Prof. Dr. Norbert Auner
Marie-Curie-Str. 11
60439 Frankfurt am Main

5

Anwaltsakte: Dn-2727

Düsseldorf, den 17.04.2002

10

Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium durch Reduktion eines Halosilanes mit einem Metall in einem Lösungsmittel.

15

Ein derartiges Verfahren ist bekannt. So wird beispielsweise in der WO 0114250 ein Verfahren zur Herstellung von Siliciumnanopartikeln beschrieben, bei dem in einem ersten Schritt ein Halosilan mit einem Metall in einem Lösungsmittel reduziert wird, um ein erstes Reaktionsgemisch zu bilden, das ein Metallhalogenid, amorphes Silicium und halogenierte Siliciumnanopartikel enthält. Da das amorphe Silicium bei diesem Verfahren als Nebenprodukt anfällt, werden Einzelheiten hiervon nicht beschrieben. Vielmehr geht es in drei weiteren Verfahrensschritten um die Aufarbeitung dieses ersten Reaktionsgemisches zur Gewinnung der Siliciumnanopartikel.

20

25

30

Als Lösungsmittel werden verschiedene Arten von Glycol-ethern vorgeschlagen, möglicherweise im Gemisch mit einem apolaren Lösungsmittel.

35

Als amorph werden Festkörper bezeichnet, deren molekulare Bausteine nicht in Kristallgittern, sondern regellos angeordnet sind. Amorphes Silicium (α -Si) läßt sich wesentlich

BEST AVAILABLE COPY

kostengünstiger herstellen als kristallines Silicium und stellt daher ein Material dar, nach dem ein großer Bedarf besteht.

5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit dem sich amorphes Silicium gewinnen läßt, das im Vergleich zu auf herkömmliche Weise hergestelltem amorphen Silicium eine gesteigerte Reaktivität aufweist.

10 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem Verfahren der angegebenen Art dadurch gelöst, daß als Lösungsmittel ein apolares Lösungsmittel eingesetzt wird.

15 Mit dem hier verwendeten Begriff "Lösungsmittel" ist ein Mittel gemeint, das in der Lage ist, eine Dispersion des Metalles im "Lösungsmittel" herzustellen, d.h. dieser Begriff soll auch bloße Dispersionsmittel umfassen. Ein "apolares oder unpolares" Lösungsmittel weist keine polare Gruppen oder funktionelle Gruppen auf, deren charakteristische Elektronenverteilungen dem Molekül ein beträchtliches elektrisches Dipolmoment erteilen, so daß solche Gruppen die Affinität zu anderen polaren chemischen Verbindungen bedingen.

25 Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß durch Einsatz eines apolaren Lösungsmittels im vorstehend angegebenen Reduktionsverfahren reines amorphes Silicium erhalten wird, das eine schwarze Farbe besitzt. Dieses amorphe Silicium ist nicht "oberflächenbelegt" und zeichnet sich durch ein besonders hohes Reaktionsvermögen aus. Dies steht im Gegensatz zu dem auf herkömmliche Weise gewonnenen amorphen Silicium, das als braunes Pulver anfällt und, wie Untersuchungen gezeigt haben, "oberflächenbelegt" ist, beispielsweise mit Cl, Silylchlorid oder O₂ oder HO belegt ist.

35

BEST AVAILABLE COPY

Bei den bisherigen Darstellungsverfahren hat man immer mit polaren Lösungsmitteln gearbeitet, die zwangsläufig zu einer Oberflächenbelegung des gewonnenen Siliciums geführt haben, das als "amorph" bezeichnet wurde, jedoch in Wirklichkeit aufgrund der vorhandenen Oberflächenbelegung kein reines amorphes Silicium ist. So wird auch bei dem Verfahren in der vorstehend genannten Veröffentlichung mit einem polaren Lösungsmittel (Glycolether) gearbeitet.

10 Vorzugsweise finden organische, nicht koordinierende Lösungsmittel, wie Xylol, Toluol, Verwendung.

15 Als Metall wird vorzugsweise ein Metall der Gruppe I oder II des Periodensystems verwendet. Natrium wird bevorzugt, wobei allerdings auch mit Magnesium gute Ergebnisse erzielt wurden.

20 Als Halosilan findet vorzugsweise ein Silan von Br, Cl, J oder F oder ein Organosilan von Br, Cl, J oder F Verwendung. Besonders bevorzugt wird als Halosilan ein Siliciumtetrahalogenid eingesetzt, wobei speziell Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) oder Siliciumtetrafluorid (SiF_4) Verwendung finden.

25 Das Metall wird vorzugsweise im Lösungsmittel aufgeschmolzen, um eine Dispersion des Metalles im Lösungsmittel herzustellen. Ein derartiges Aufschmelzen ist nicht unbedingt erforderlich, vielmehr können auch Metallstäube, Metallpulver etc. eingesetzt werden. Wesentlich ist, daß das Metall in einem Zustand mit aktivierter Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung steht.

30 Wenn das Metall im Lösungsmittel aufgeschmolzen werden soll, findet vorzugsweise ein apolares Lösungsmittel Verwendung, dessen Siedepunkt höher ist als der Schmelz-

BEST AVAILABLE COPY

punkt des verwendeten Metalles, und es wird mit einer Reaktionstemperatur über der Schmelztemperatur des Metalles (Natrium = 96 °C) und unter dem Siedepunkt des eingesetzten apolaren Lösungsmittels gearbeitet. Es kann auch bei erhöhten Drücken gearbeitet werden.

Zweckmäßigerweise wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Rückflußbedingungen für das Lösungsmittel durchgeführt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren fällt das unbelegte amorphe Silicium im Gemisch mit einem Metallhalogenid an. Bereits dieses Gemisch besitzt in bezug auf das amorphe Silicium eine sehr hohe Reaktivität, so daß es für die gewünschten weiteren Reaktionen eingesetzt werden kann. Das amorphe Silicium kann aber auch über ein Trennverfahren aus dem Gemisch isoliert werden, wobei hierzu beliebige physikalische oder chemische Trennverfahren eingesetzt werden können. So können beispielsweise physikalische Trennverfahren, wie Aufschmelzen, Abpressen, Zentrifugieren, Sedimentationsverfahren, Flotationsverfahren etc., eingesetzt werden. Als chemisches Verfahren kann ein Auswaschen des amorphen Siliciums mit einem Lösungsmittelgemisch, welches das Metallhalogenid löst, aber nicht irreversibel mit dem Silicium reagiert, durchgeführt werden. Beispielsweise wird mit flüssigem Ammoniak ein mit Ammoniak belegtes Silicium gewonnen, wobei durch Abpumpen des Ammoniaks das gewünschte reine amorphe Silicium schwarzer Farbe dargestellt werden kann.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen im einzelnen beschrieben.

BEST AVAILABLE COPY

Beispiel 1

Herstellung von amorphem Silicium aus Siliciumtetrachlorid

5 30,20 g (1,31 mol) Na werden unter Schutzgas in 250 ml
o-Xylol aufgeschmolzen und durch heftiges Rühren mit einem
Magnetrührer fein dispergiert. 45 ml (62,1 g, 0,365 mol,
1,1 Äquivalente) SiCl_4 werden unter heftigem Rühren so zu-
getropft, daß die Siedetemperatur der Reaktionsmischung den
10 Schmelzpunkt des Metalles nicht unterschreitet. Um ein
vollständiges Abreagieren des Natriums zu gewährleisten,
wird so lange weiter unter heftigem Rühren und Rückfluß ge-
kocht, bis die Siedetemperatur der Reaktionsmischung nicht
mehr steigt. Ergebnis der Reaktion ist ein schwarzes Ge-
15 misch aus amorphem Silicium und NaCl. Ein größerer Über-
schuß von SiCl_4 ist für die Reaktion nicht hinderlich, so-
fern die Siedetemperatur der Mischung oberhalb des Schmelz-
punktes von Na bleibt.

20

Beispiel 2

Herstellung von amorphem Silicium aus Siliciumtetrafluorid

25 4,15 g (0,18 mol) Na werden in 50 ml o-Xylol unter SiF_4 -At-
mosphäre aufgeschmolzen und durch heftiges Rühren mit einem
Magnetrührer fein dispergiert. Die Reaktionstemperatur
liegt beständig über dem Schmelzpunkt des Natriums, jedoch
unter dem Siedepunkt des Xylols (bevorzugt 110-120 °C). Ein
30 Vorrat an SiF_4 befindet sich in einem an die Apparatur an-
geschlossenen Gasballon, mit Hilfe dessen auch der SiF_4 -
Umsatz kontrolliert wird. Die Reaktion ist abgeschlossen,
sobald kein SiF_4 mehr verbraucht wird. Produkt der Umset-
zung ist ein schwarzes Gemisch aus amorphem Silicium und
35 NaF.

BEST AVAILABLE COPY

5 Aus dem gemäß den obigen beiden Beispielen hergestellten Gemisch kann schwarzes amorphes Silicium über ein geeignetes Trennverfahren gewonnen werden. Das erhaltene schwarze amorphe Silicium besitzt eine höhere Reaktivität als auf herkömmliche Weise, d.h. mit einem polaren Lösungsmittel, gewonnenes Silicium.

10 Als Halosilan können ferner Hexafluorosilicate eingesetzt werden.

15 Die Reaktionstemperatur oberhalb des Metallschmelzpunktes gilt nicht für z.B. Na-Staub, welcher auch bei Raumtemperatur reagiert. Die Reaktionstemperatur unterhalb des Siedepunktes sollte nur für gasförmige Silane eingehalten werden, um einen ausreichenden Partialdruck des Silanes über der Dispersion zu gewährleisten und somit vertretbare Reaktionszeiten zu erreichen.

20

BEST AVAILABLE COPY

Prof.Dr. Norbert Auner
Marie-Curie-Str. 11
60439 Frankfurt am Main

5

Anwaltsakte: Dn-2727

Düsseldorf, den 17.04.2002

10

Patentansprüche

15

20

25

30

35

1. Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium durch Reduktion eines Halosilanes mit einem Metall in einem Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel ein apolares Lösungsmittel eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Metall ein Metall der Gruppe I oder II des Periodensystems verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Halosilan ein Silan von Br, Cl, J oder F oder ein Organosilan von Br, Cl, J oder F verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Halosilan ein Silicium-tetrahalogenid eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall im Lösungsmittel aufgeschmolzen wird.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, da-

BEST AVAILABLE COPY

durch gekennzeichnet, daß als Metall Natrium verwendet wird.

- 5 7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es unter Rückflußbedingungen für das Lösungsmittel durchgeführt wird.
- 10 8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das im Gemisch mit einem Metallhalogenid anfallende unbelegte amorphe Silicium über ein Trennverfahren isoliert wird.
- 15 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein apolares Lösungsmittel verwendet wird, dessen Siedepunkt höher ist als der Schmelzpunkt des verwendeten Metalles (bei Normaldruck).
- 20 10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall in einem Zustand mit aktivierter Oberfläche verwendet wird.
- 25 11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall als Pulver, Staub oder Dispersion eingesetzt wird.
- 30 12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Halosilan Hexafluoro-silicate eingesetzt werden.

35

BEST AVAILABLE COPY